

Braun Tibor

■ ELTE TTK Kémiai Intézet

Gutenbergtől egy új kémiaáig?

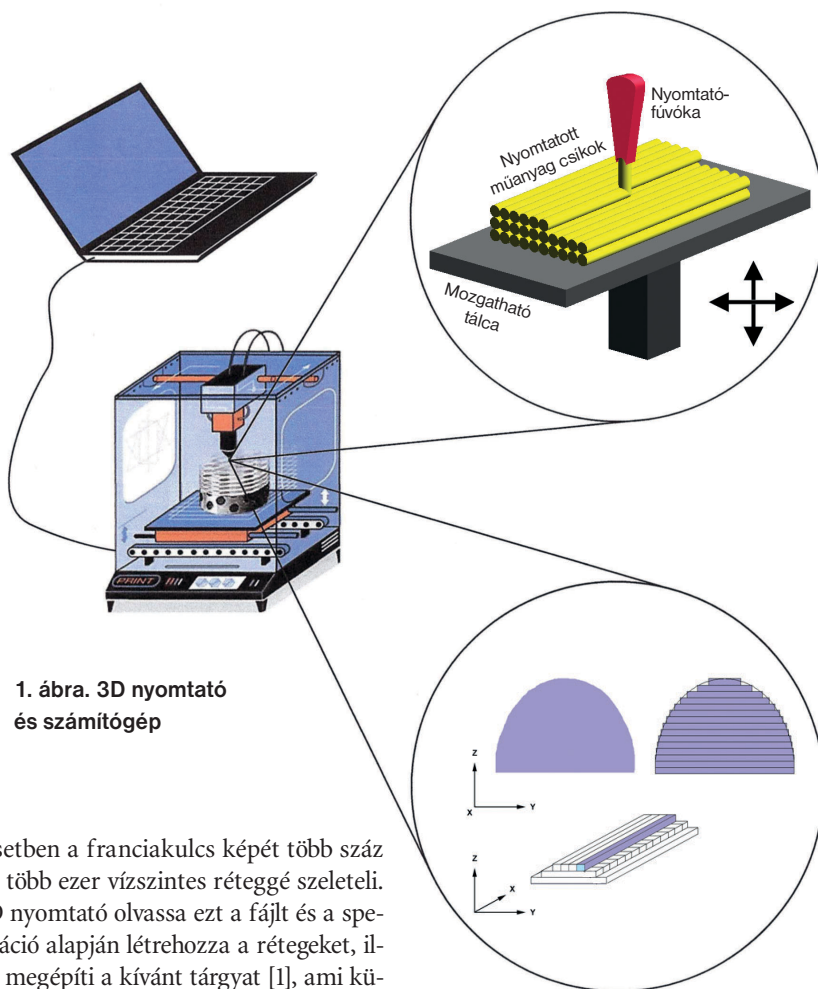
3D nyomtatás és nyomtatók térben és időben

Előszó

Johannes Gutenberg ha élne, mosolygós elégedettséggel szemlélhetné és állapíthatná meg találmánya, a nyomtatás évezredes „karrierjét” és azt, hogy még mindig velünk van és egyre intenzívebben használjuk a 21. század elején is. Pedig az elektronikus rögzítés által nem kis veszély fenyegette az előző évszázad során, amikor egyre erősebben húzták meg fölötte és a könyvkiadás fölött a vészharangot. Talán leghallhatóbban akkor, amikor a kanadai Marshall McLuhan 1962-ben közzétette *The Gutenberg Galaxy. The Making of the Typographic Man* című, a nyomtatás kultúrtörténetét eredeti módon jellemző, de a könyvnyomtatás végét is előre látó keserű, óriási sikerű bestsellerét. E téma részletes elemzése is biztosan megérné egy műsöt, de jelen munkának nem tárgya. Anynyira azonban mégis, hogy talán a technikafejlődés nézőpontja mentén Gutenberg korszakalkotó találmányát egydimenziós nyomtatásként tarthatnánk számon, amit logikus értelemben követett a kétdimenziós, majd a 20. század végén a háromdimenziós nyomtatás, amivel kimondottan vegyész szemmel foglalkozunk a következőkben.

Bevezetés

A 3D (háromdimenziós) nyomtatás rétegről rétegre való egymásra építésből hoz létre háromdimenziós (térbeli) tárgyakat. Ezen rétegek mindegyike a létrehozandó tárgy egy-egy vékony, vízszintes szelete. Minden 3D-ben nyomtatott tárgyat digitális CAD- (computer aided design – számítógépes tervező) program alkot meg (**1. ábra**). A 3D modellezéshez szkennert is használhatunk: a **2. ábrán** például egy franciakuks szkennelését, illetve kinyomtatását látjuk. Ahhoz, hogy a képfájl eljusson azokig az utasításokig, amiket a 3D nyomtató megért, a tervezőprogram a létrehozandó tárgyat,

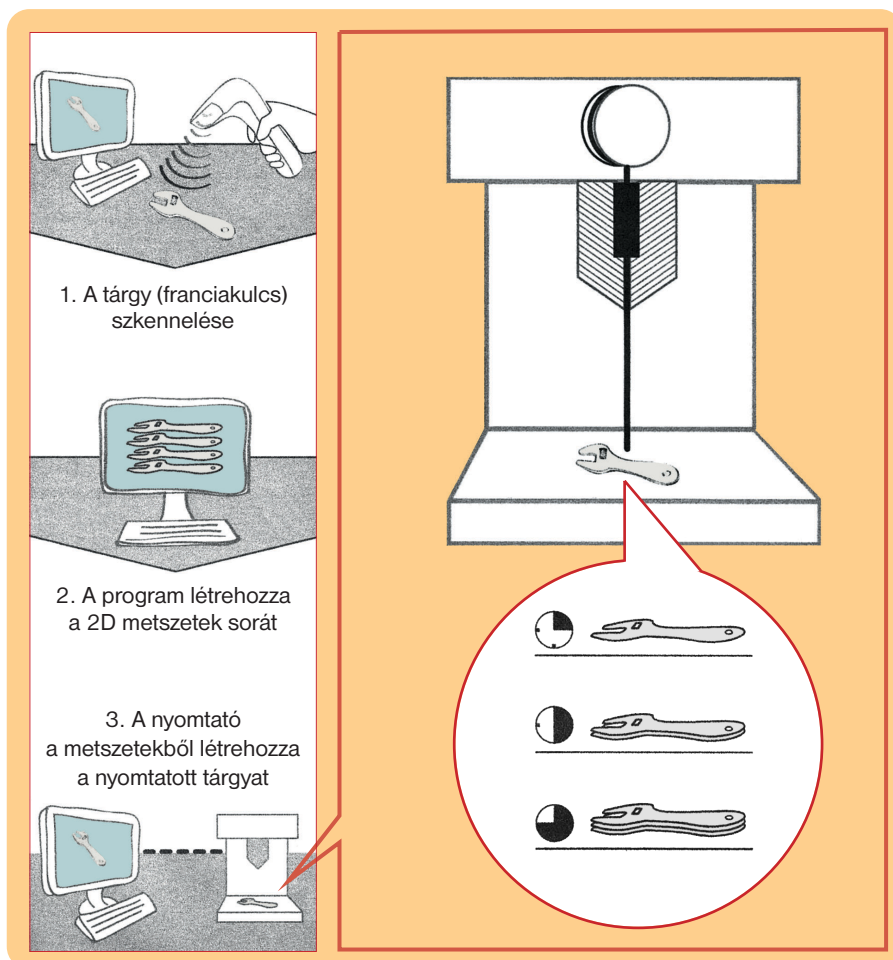


1. ábra. 3D nyomtató és számítógép

ez esetben a franciakuks képét több száz vagy több ezer vízszintes réteggé szeleteli. A 3D nyomtató olvassa ezt a fájlt és a specifikáció alapján létrehozza a rétegeket, illetve megépíti a kívánt tárgyat [1], ami különleges bonyolultságú is lehet (**3. ábra**).

Az egyszerű 2D nyomtató a fúvókából tinta- vagy festékvonalakból álló rajzot, ábrát vagy betűket nyomtat egy papírszület felületére. A 3D nyomtató tinta helyett, hasonló fúvókából, például tetszőleges vastagságú műanyag csíkokat nyomtat. Ezek megfelelő, egyidejű kezeléssel (például melegítés, lézer vagy UV-sugárzás) megkeményednek, és úgy rétegeződnek, hogy a nyomtatandó háromdimenziós tárgy sima felületét hozzák létre. A rétegek (csíkok) állhatnak tehát valamilyen extrudálható vagy olvadós műanyagból, de szórófejből vagy fúvókából szórt fémporból is,

ami szinterezhető, vagy kerámiaporból, amit szintén külön szórófejből adagolt kötőanyag fog össze. Mivel a 3D nyomtatás anyagok, rétegek egymásra építésével hoz létre tárgyakat, additív (hozzáadási) építésnek, előállításnak, gyártásnak is nevezik. Ezt felfoghatjuk a szubsztraktív előállítás ellentétéként, ahol például egy tömbszerű tárgyból kifáradással (esztergálással) alakítják ki a kívánt 3D tárgyat. Hasonlatként megemlíthető Henry Moore neves angol szobrász mondása: minden kőben benne van a szobor, csak le kell róla fejteni a felesleget.



2. ábra. Olvasztott műanyag szállal működő 3D nyomtató

Előzmények, fejlődés, remények

A 3D nyomtatás feltalálását az amerikai Charles Hullnak tulajdonítják. Hull szabadalma 1986. március 11-én jelent meg. Ezután 3D nyomtatók gyártására Hull megalapította *3D Systems* nevű vállalkozását, és 1988-ban SLA-250 néven piacra dobta a világ első 3D nyomtatóját.

A Hull-féle berendezést követően a szintén amerikai Scott Crump 1988-ban felta-

3. ábra. 3D nyomtatóval készített, bonyolult geometriájú tárgy



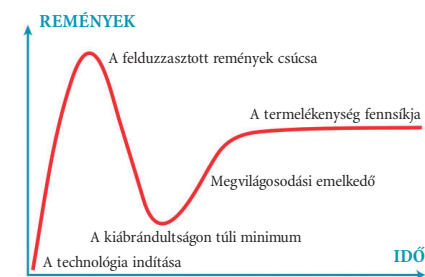
lalta a 3D nyomtatáshoz a *Fused Deposition Modelling (FDM)* és a *Selective Laser Sintering (SLS)* technológiákat és azok forgalmazására létrehozta a *Stratasyst* nevű vállalatot. Nem soroljuk tovább azokat a 3D nyomtatókat létrehozó cégeket, amelyek 1986 és 2013 között az Egyesült Államokban és más országokban létrejöttek [2]. Ezek után a 3D nyomtatók gyártása és használata világszerte jelentős fejlődésnek indult. 2008 és 2012 között az eladott nyomtatók száma exponenciálisan növekedett, miközben az asztali méretű egyszerűbb típusok ára ugyancsak exponenciálisan csökkent, illetve feleződött; és piacfelmérések szerint 2018-ban a 3D nyomtatók körülbelül egy PC-nél vagy laptopnál is olcsóbbak lehetnek [4,5]. Az asztali 3D nyomtatók gyártása és forgalmazása emlékeztet a személyi számítógépek 1970-es évekbeli elterjedésére [3].

Értékelés és jövőkép

Nehéz megtalálni a józan értékeléshez vezető utat a 3D nyomtatást és nyomtatókat kísérő óriási nemzetközi érdeklődés köze-

pette. A visszafogottságát gyakran bizonyító *New Scientist* szerint: „This will change everything. 3D printing technology will revolutionise the way we live our lives.” (Ez mindent megváltoztat. A 3D nyomtatási technológia forradalmasítja életünket.) A világszerte megszülető technológiákat értékelő és elemző amerikai *Gartner* cég [7, 11, 12] „túlzás és remény ciklus”-nak (*Gartner Hype Cycle*) nevezett metodológiát és grafikont javasolt az új technológiákat és újításokat kísérő, gyakran előforduló túllelkesedés, kiábrándulás és esetleges siker értékelésére (4. ábra). A *Gartner*-ciklus a vizsgált új technológiáknak a médiában való feltűnését és előfordulását használja indikátorként. A ciklus „a technológia indításaként” a sajtóban való gyakori megjelenést és az azt kísérő érdeklődést tekint. A „felduzzasztott remények csúcsa” jelzi, hogy a publicitás túllelkesedést és nem realisztikus reményeket hoz létre. Ezen a szakaszon fordul elő a legtöbb kudarc és csalódás. A „kiábrándultság túl minimumhoz” azok a fejlesztések kerülnek, amelyek nem tudnak megfelelni a várakozásoknak, és a média nem foglalkozik velük többet. A médiahallgatás ellenére egyes technológiák továbbfejlődnek és híruk emelkedni kezd. Egy technológia akkor jut el a „termelékenység fennsíkjára”, amikor haszna végleg bebizonyosodik, és gazdaságilag, illetve üzletileg is megbízható stabilitást mutat.

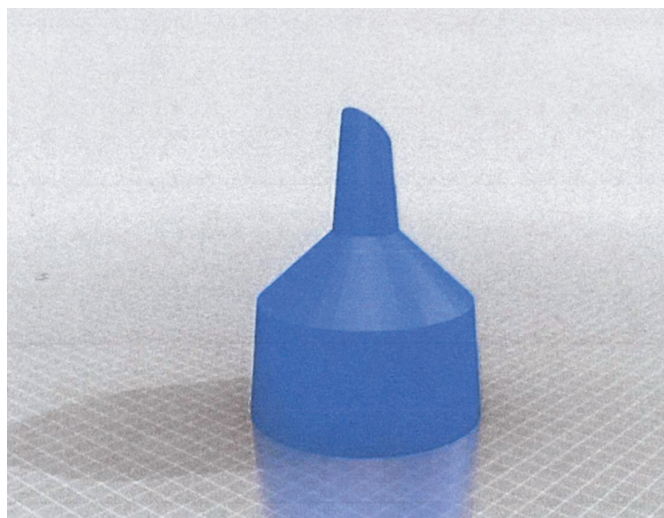
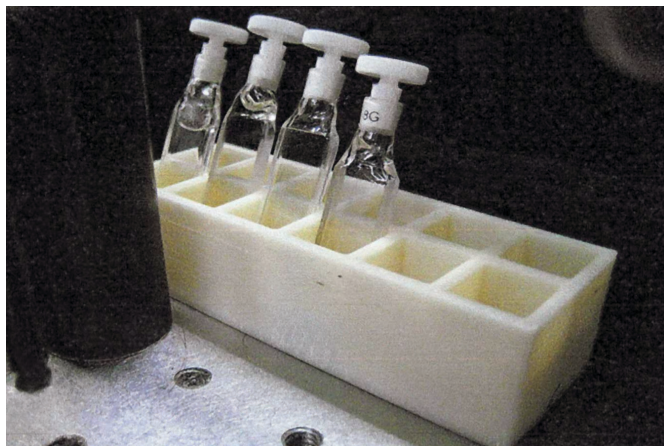
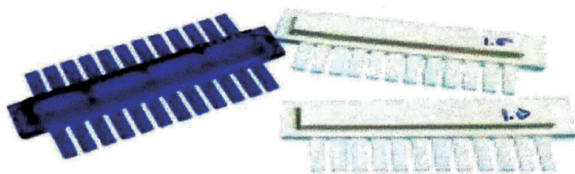
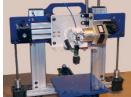
Úgy tűnik, hogy a *Gartner*-féle vizsgálat valamelyest alábecsülte a 3D nyomtatás fejlődését, sebességét és jelentőségét. Ezt



4. ábra. A *Gartner*-ciklus [11]

nemcsak az mutatja, hogy amikor jelen dolgozat szerzője az Interneten rákeresett a „3D printing” szóparra, 220 millió találatot kapott, hanem az is, hogy a „megvilágosodási emelkedés” a vártnál meredekebbnek bizonyult 2012 után.

Az amerikai Phoenixben rendezett *Siemens Global Innovation Summit* konferencián (2013) *Paul Brody* [8], az IBM egyik igazgatója szerint a 3D nyomtatás nemcsak eszköz, hanem feltörekvő ökoszisztéma. A 3D nyomtatásról *Brody* külön kiemelte,



5. ábra. 3D nyomtatással készült: elektroforézishez használt műanyag fésű [21], Büchner-tölcsér [23], küvettatartó állvány [22]

hogy gyorsan elérje azt a teljesítmény-színvonalat, ami ahhoz szükséges, hogy készen álljon a termelésre; már most használják a gyártásban (az orvosi műszerek és a légiközlekedés esetében); a teljesítménye évről évre javul; kisebb térfogatú tárgyaknál az egységnyi árak versenyképesek a szubsztraktív megmunkálással és a fröccsöntéssel műanyaggyártással.

Mindezeket megerősíti az a hír is, hogy 2012 augusztusában Obama elnök személyesen jelentett be egy 30 millió dolláros befektetési projektet a youngstowni (Ohio) Nemzeti Additív Gyártási Innovációs Intézet létrehozására [9]. A Gardner-ciklushoz visszatérve megemlítenéd, hogy a „Manufacturing the future. 10 trends to come in 3D printing” (A jövő gyártása. A 3D nyomtatásban megvalósuló 10 trend) ausztrál prognosztika [10] kiemelt fontosságúnak ítélte a 3D nyomtatást és nyomtatókat.

3 D nyomtatók

Az előbbiekben említettük, hogy ennek a dolgozatnak sem célja, sem tárgya a 3D nyomtatók [13–18] részletes műszaki leírása, illetve bemutatása. Azért megemlíjük, hogy jelen pillanatban a világ számos országában nagyszámú cég gyárt és forgalmaz ilyen berendezéseket. Ezek ára gyártótól, típustól, felhasznált anyagtól függően jelenleg körülbelül 800 és 20 000 USD között változik. Nemrégén száznál több 3D nyomtatót; típusokat, gyártókat és árakat is tartalmazó nagyon hasznos összeállítást is közzétettek [18].

Amint említettük, a 3D nyomtatókat számítógép, illetve a megoldandó feladat-

hoz szükséges CAD szoftver vezérli. Ez utóbbi egyrészt a kereskedelembe megvásárolható, másrészt „free open source software (FOSS)” terméként díjmentesen hozzáférhető. A FOSS-szal együttműködő hardver, például az Arduino [20] is figyelmet érdemel. Amennyiben a kívánság, vagy feladat egy meglévő tárgy, alkatrész, idom 3D nyomtatásban való másolása, úgy ezt, mint már említettük, szkennelssel kell letapogatni.

Kémia és 3D nyomtatás

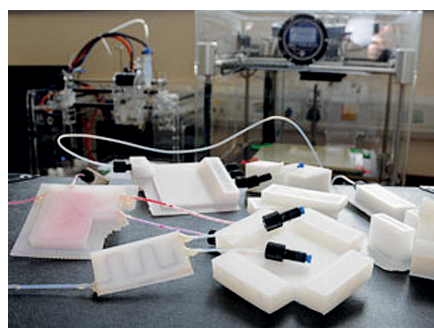
Jelenleg a 3D nyomtatás három kémiai alkalmazásáról tudunk. Az elsőben megfelelő műanyagból (például akrilnitrilből, butilsztirolból, politejsavból, polisztirolból, teflonból stb.) kémiai laboratóriumi edényeket és más eszközöket nyomtatnak, illetve építenek. A másodikban, ami a szerző szerint a kémia szemszögéből valószínűleg a legforradalmibb alkalmazás, nem valamilyen szilárd tárgy, anyag létrehozására, hanem számítógéppel programozott

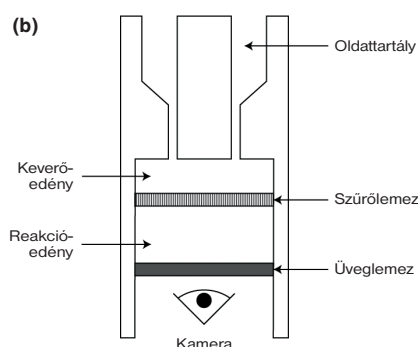
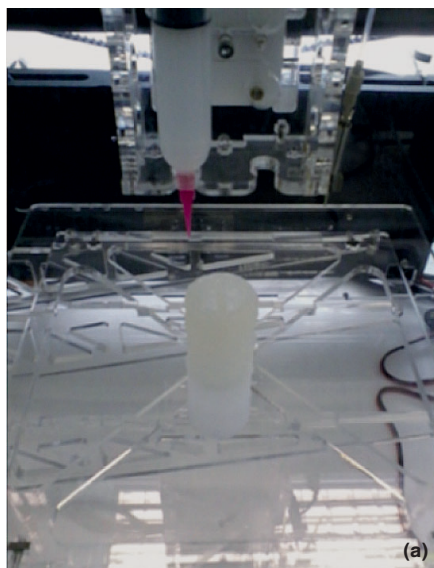
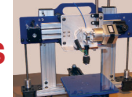
pipettaként (fecskendőként) több folyadék („nyomtatási tinta”) reakcióedénybe, vagy edényekbe való adagolására, elegyítésére használják a 3D nyomtatókat, kémiai szintézisek érdekében. A harmadikban a 3D nyomtató ehető (élelmiszer-kémiai) termékeket (élelmiszereket) nyomtat. Sőt, van olyan alkalmazás is, amely sejteket, illetve sejtkomponenseket, biológiai adalékokat nyomtat (bioprinting), bizonyos élelmezési reményekkel (például mesterséges izom), illetve hús előállítására. Ezekkel a továbbiakban külön-külön foglalkozunk.

Laboreszközök 3D nyomtatása

A kémiai, biokémiai, biológiai, klinikai laboratóriumokban tízezer számára használnak különböző formájú, méretű edényeket és ezekből épített berendezéseket. Ezek az edények 3D nyomtatóval, FOSS segítségével bármilyen méretben, formában, falvastagságban elkészíthetők. Bizonyították, hogy célszerűen beszerzett 3D nyomtatóval vagy nyomtatókkal teljes laboratóriumok szerelhetők fel a szükséges laboráriumokból. Sőt, olyan edények, eszközök nyomtathatók, amelyekbe üvegből vagy más anyagokból például ablakok, szelepek, elektródok is beépíthetők. Az 5. ábra egyszerű, nyomtatott laboratóriumi eszközöket mutat be [21–25]. De bonyolultabbak is nyomtathatók. A 6. ábrán bemutatott, műanyagból kinyomtatott mikrofluidikai elemek felhasználásával, pumpákkal működtetett áramlásos rendszerben megvalósították imin, szekunder és terciár amin, sőt, a $\{Mo_{36}\}$, $\{Mo_{154}\}$ és aranyanorészecskék szintézisét is [28].

6. ábra. 3D nyomtatott mikrofluidikai reakcióedények [28]





7. ábra. Laboratóriumi edényt nyomtató berendezés (a). Loctite 5366 polimerből készített reakcióedény (b) [30]

3D nyomtatások, kémiai szintézis

Megfelelő 3D nyomtatóval, gyorsan keményedő műanyagból (acetilszilikon polimer, Loctite 5300 fürdőszobai ragasztó) és aránylag könnyen hozzáférhető FOSS szoftverrel tehát bármilyen formájú, idomú, méretű laborberendezés nyomtatható, előállítható. De ha már kinyomtattuk a berendezést, miért ne nyomtassuk (fecskendezük) bele a megfelelő reagenseket, vegyületeket [29]? Ehhez a nyomtató fűvókáit pipettaként, fecskendőként használhatjuk, a szoftverrel vezérelve. A programozás a folyadékok (tinták) térfogatának, a befecskendezés sebességének, a hőmérsékletnek a változtatásával számtalan lehetőséget biztosít a kémiai szintézis legjobb körülményeinek kialakítására. Szinte már semiségnek tűnik az a lehetőség, hogy az edények falába, nyomtatásuk közben, katalizátorok is bevihetők. Ezzel, nyugodtan állíthatjuk, teljesen új kémiához jutottunk, ami számtalan lehetőséget kínál.

A most vázolt berendezést szerves és szervetlen kémiai szintézisek esetében is al-

kalmazzák. A szervetlenül egy nanoklasztert szintetizáltak úgy, hogy műanyagból pótlólag kinyomtattak egy szűrőlapot és üveglapot is magába foglaló reakcióedényt (7. ábra). A nyomtató egyik fecskendőjéből CoCl_2 -oldatot fecskendeztek a reakcióedényben előzőleg elkészített $[\text{Se}_2\text{W}_{19}\text{O}_{67}(\text{H}_2\text{O})]^{12-}$ -oldathoz. A két oldatot a reakcióedényből vákuumszivattyúhoz csatolt és a reakcióedény falán átszűrt injekciós tűvel a programvezérlés átszívta a reakcióedényébe. A tű eltávolítása után a műanyag fal újra bezárult. A bekövetkező kristályosodást az üveglap mögött elhelyezett, különböző időpontokra programozott videokamera felvette. 60 perc után a műanyag reakcióedényt sebészi szikével kettévágták, és a kialakult kristályokat röntgenkristallográfián, FTIR-rel, termogravimetrián és elemanalízissel vizsgálták. Az előállított vegyület klasszikus, szendvics típusú anionos klasztert – $[\text{W}_{10}\text{Co}_2\text{O}_{61}\text{Cl}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{9-}$ – tartalmazott [30, 31].

Nem árt még egyszer hangsúlyozni, illetve kiemelni azokat a lehetőségeket [30], amelyeket a kémiai 3D nyomtatás – lényegében számítógép által programozott reagensadagolás (pipettázás) és 3D nyomtatással készült reaktorok, reakcióedények, formák, méretek szinergikus szinkronba helyezése – nyit meg a kémia előtt. A reaktorok, edények geometriai kialakítási lehetősége és a reaktánsok programozott találkozása még innovatívabb utakat nyit meg.

Az elmondottak illusztrálására szolgál a következő szerves kémiai szintézis (8. ábra). Az itt nyomtatott műanyag edény [30] lényegében ugyanaz, mint a 7.b ábrán bemutatott azzal a különbséggel, hogy nem építettek bele szűrőlapot. A reakció-

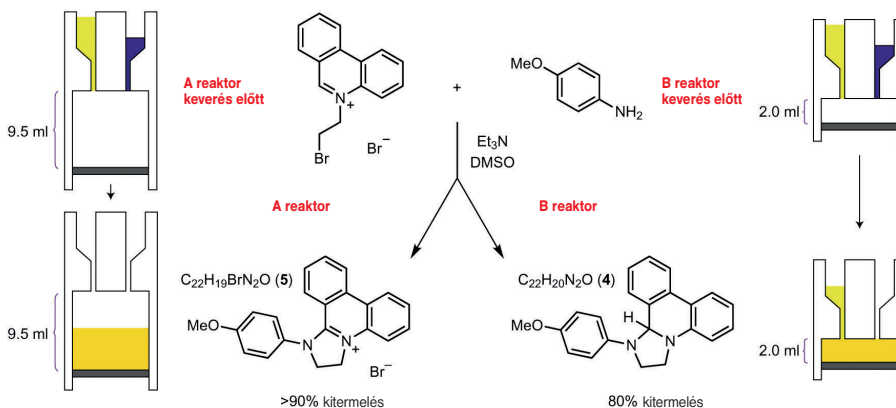
ban egy ekvivalens 4-metoxianilint reagáltattak DMSO-ban oldott három ekvivalens 5-(2-brómetil)-fenantridinium-bromiddal Et_3N -feleslegében [31]. Az A reaktor két fecskendőjében az oldatok térfogata 4,7 ml, az alsó edényrész 9,5 ml térfogatú volt. A szoftverrel tervezett különbség a meghatározott edénytér fogatok úrtartalma és a nyomtatott (kitöltött) edények végleges úrtartalma között 5%-on belül volt. A B reaktorban az oldattér fogat mindkét esetben 2,0 ml volt. A reakció kimenetelét jelentősen meghatározta a két reaktor térfogatkülönbsége. Az A reaktor esetében mindkét reagenst teljes egészében befecskendezték az alsó kamrába. A B reaktorban bizonyos mennyiségű 5-(2-brómetil)-fenantridinium-bromid-oldat keverés után reagálatlan maradt a reakciókamra kisebb térfogatának következményeként.

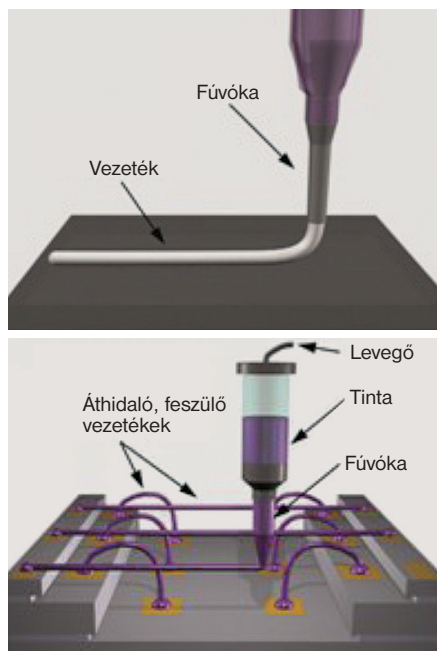
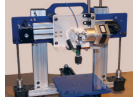
3D nyomtatott huzalok

Elektronikus, optoelektronikus és orvosi berendezésekben a vezetékek, huzalok sűrű erdejével találkozunk. Ezek elhelyezése, vezetése számos nehézséget von maga után. Az ilyen huzalozások gyors, egyszerű és olcsó megoldására érdekes megoldást javasoltak [32]. A huzalokat 5000 és 50 000 relatív molekulatömegű poliakrilsav, dietanolamid és ezüst-nanorészecskékből összeállított keverék tintából (pasztából) nyomtatták 3D nyomtatóval a kívánt felületekre (9. ábra). A huzalok vastagságát a 3D fűvókák nyílásának méretével tudták szabályozni.

Hasonló gondolatmenetbe illik egy 3D nyomtatással megvalósított elektrokémiai fejlesztés is: olyan akkumulátorokat kívánnak előállítani, amelyek 20%-kal több ener-

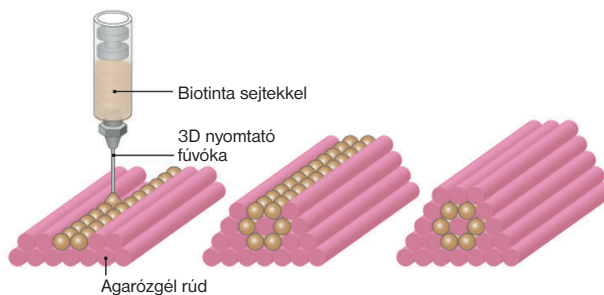
8. ábra. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}$ (4) és $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{O}$ szelektív szintézise 3D nyomtatott reakcióedényekben [30]. Az A reaktor esetében mindkét reagens teljes mennyisége belefolyik az alsó kamrába. A B reaktorban bizonyos mennyiségű 5-(2-brómetil)-fenantridin-bromid-oldat reagálatlan marad a keveredés után a reakcióedény kisebb mérete következtében





9. ábra. Rugalmas poliakrilsav-ezüst nanorészecske-kompozitból 3D nyomtatott elektromos huzalok [32]

giát képesek tárolni, mint a jelenleg használt típusok. Több energiát tároló akkumulátor több lítiumionot tartalmazó, nagyobb katódot igényel. Azonban a vastagabb katódra nem tudnak elég mélyen behatolni a lítiumionok. Ez csökkenti az akkumulátor energiasűrűségét, „erejét” és lomha gyorsuláshoz vezet. A PARC laboratórium [33] úgy szeretne ezen javítani, hogy két anyagból készíti a katódot. Az egyik sűrű és tárolásra van optimalizálva, a másik pórusos, hogy gyorsítsa a töltés átvitelét. Ezáltal széles tárolórégiók váltakoznak keskeny vezetőrégiókkal. Ez lehetővé teszi a nagyobb, energiadúsabb akkumulátorok építését. A kutatók a két anyagot szerves anyagba keverik és egy 3D nyomtató fúvókás fecskendőjébe töltik úgy, hogy párhuzamos, vékony csíkokat nyomtassanak egy fémlapra – mintha fogpasztát nyomnának ki. Száradás közben a csíkokból elpárolog a szerves anyag, maga után hagyva a szilárd katódot. További fejlesztésként teljes nyomtatott akkumulátorok építését is tervezik. Ez öt tinta (paszta) nyomtatását igényli, kettő-kettő anódként és katódként, és egy elválasztóként. Az együtt nyomtatás ígéretesnek tűnik napelemek teljesítményének a növelésére is – ilyenkor ezüstpasztából nyomtatnak vékony ezüstvezetéseket. A pasztásításhoz olyan szerves anyagot használnak, amely a melegítéskor elég. Így 50 μm -es huzalok helyett 20 μm átmérőjűek hozhatók létre; ezek kisebb árnyékot vetnek, ezáltal több napfény érheti a cellát [33].



10. ábra. Mesterséges izomszövet 3D nyomtatása

3D nyomtatás – élelmiszer-kémia

Két irányban is folynak 3D nyomtatásos kutatások az élelmiszerek terén. Az elsőben pürésített húsokból, halakból, zöldségekből, valamint gyümölcsökből hoznak létre olyan nyomtatott egyedi vagy keverék idomokat, amelyeket másképpen nem lehetséges megvalósítani, és amelyek a nyomtatásos formázás után sűrítethetők, grillezhetők vagy főzhetők formájuk megtartásával. E célra általában transzaminázts kevernek a nyomtatott püréhez.

A másik irány a fenténél talán még érdekesebb: mesterséges húskészítmények előállítását célozza 3D nyomtatással. Az állatvilág kímélése érdekében az emberiség fejlődése során aránylag régen felmerült az állati húshoz hasonló étkezési igényeket kielégítő mesterséges hús előállításának a gondolata. Ez annyiban is bonyolult feladat, amennyiben a hús nem teljes egészében tekinthető izomsejtek együttesének, hanem tartalmaz zsírt, kötőszövetet és más sejt-szerű komponenseket, amelyek jelentősen hozzájárulnak ízéhez és textúrájához.

A 2011 októberében San Diegóban rendezett TEDMED konferencián bemutatták azt a készítményt, amely a mesterséges hús előfutárának is tekinthető [35, 36]. A kérdéssel komoly ráfordítások árán is foglalkoznak [37]. A 3D nyomtatással előállított húskészítmények témája átvezet egy olyan területre, nevezetesen a 3D bio-nyomtatásra (bioprinting), amellyel ez a dolgozat nem kíván foglalkozni – csak annyiban, amennyiben a 3D nyomtatott hús kérdését illeti. Példaként megemlíthető a 10. ábrán bemutatott izomszövet 3D bioprintelése agaróz és őssejtekből álló biotinta felhasználásával [38].

Az Egyesült Államokban magyar származású apa-fiú kutatópár által létesített *Modern Meadow* vállalkozásról [39] a közelmúltbeli a *Google Solve for X* konferencián számoltak be, ahol sertésből vett biopsziából kiindulva képzelik el a 3D printeléssel előállított hús útját. Ugyanők egy másik, Organovo nevű vállalkozásukban mesterséges szervek, például erek építéséhez hidrogélekre nyomtatnak őssejteket (11. ábra).

11. ábra. 3D nyomtatott, őssejtből előállított ér petricsészébe helyezett hidrogélen

